

## 科研与开发

# 活性金属负载量及配比对 CuFe 双金属催化剂催化合成混合醇的影响

钱炜鑫\*, 田 婧, 徐艳波, 黄 乐

(华东理工大学化工学院, 大型工业反应器工程教育部工程研究中心, 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

**摘要:**采用液相还原法制备了 CuFe 双金属催化剂, 考察了活性金属负载量及 Cu、Fe 摩尔比对催化剂反应活性和 C<sub>2+</sub> 混合醇选择性的影响, 分析了活性金属负载量、Cu/Fe 摩尔比、催化剂结构及反应性能间的构-效关系, 优化了催化剂的制备配方。结果表明, 活性组分负载量的增大有助于提高催化剂的反应活性, 但过量的金属负载量会导致活性组分发生团聚, 影响总醇及 C<sub>2+</sub> 混合醇的选择性; Cu/Fe 摩尔比的增大抑制了催化剂的反应活性, 但有助于增强 CO 吸附能力及 Cu、Fe 间的协同效应, 提高产物中醇类及 C<sub>2+</sub> 醇的选择性。综合考虑 CO 转化率、总醇及 C<sub>2+</sub> 醇选择性, 液相还原法制备 CuFe 双金属催化剂较适宜的活性组分总负载量为 30%、铜铁摩尔比为 3.0。

**关键词:** CuFe 双金属催化剂; 活性金属负载量; 铜铁摩尔比; 混合醇合成

中图分类号: TQ032

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)06-0112-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.06.021

## Effects of loading amount and constitution of active metals on performance of CuFe bimetallic catalyst in mixed alcohols synthesis

QIAN Wei-xin\*, TIAN Jing, XU Yan-bo, HUANG Le

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Large Industrial Reactor Engineering Research Center of the Ministry of Education, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** CuFe bimetallic catalyst is prepared by means of liquid phase reduction method, and the effects of loading amount and constitution of active metals on the reactive activity of catalyst and the selectivity of mixed alcohols in Fischer-Tropsch synthesis are researched. The structure-function relationships between the loading amount of active metals, molar ratio of Cu to Fe, catalyst structure and reaction performance are investigated and analyzed, and the preparation conditions are therefore optimized. Results show that higher loading amount of active components is helpful to improve the reactive activity of catalyst, but excessive metal loading will lead to agglomeration of active components, which affects the selectivity of total alcohols and C<sub>2+</sub> mixed alcohols. Higher molar ratio of Cu to Fe restrains the activity of catalyst, but is helpful to enhance the catalyst's adsorption ability to CO and the interaction between copper and iron species, and hence increase the selectivity of total alcohols and C<sub>2+</sub> mixed alcohols in products. Comprehensively considering CO conversion, the selectivities of total alcohols and C<sub>2+</sub> mixed alcohols, the optimum loading amount of active components is 30% and the optimum molar ratio of Cu to Fe is 3.0 for the preparation of CuFe bimetallic catalyst via liquid phase reduction method.

**Key words:** CuFe bimetallic catalyst; loading amount of active metals; molar ratio of Cu to Fe; mixed alcohols synthesis

费托合成(FTS)产物通常包括含不同碳数的烃类及含氧化合物,如醇、酸等<sup>[1-2]</sup>。相对于同碳数烯烃和烷烃, C<sub>2+</sub> 混合醇具有较高的经济附加值<sup>[3-4]</sup>。适当提高费托合成产物中 C<sub>2+</sub> 混合醇选择性,有助于改善整个 FTS 工艺的经济性及工业化应用的可行性。要实现这一目标,通常借助于新型催化剂的研制或传统费托合成催化剂的改性。

Cu 是常用的 Fe 基费托合成催化剂助剂,其与

Fe 组分间的协同效应可有效促进醇类产物的生成<sup>[5-6]</sup>。将 Cu、Fe 作为费托合成反应的双活性组分是对传统铁基催化剂进行改性以提高产物中 C<sub>2+</sub> 混合醇选择性的一种有效方法。但目前以液相共还原法制备负载型 Cu-Fe 纳米催化剂的研究较少。在液相还原法制备 CuFe 双金属催化剂过程中,硝酸盐中的金属离子被强还原剂在液相环境中还原为金属单质颗粒,并负载于多孔载体表面,活性组分分

收稿日期:2022-07-19;修回日期:2023-04-03

基金项目:国家自然科学基金(21706068);国家 863 计划(2011AA05A204);中央高校基础研究基金(JKA01211710)

作者简介:钱炜鑫(1983-),男,博士,副教授,研究方向为催化反应工程,通讯联系人,wxqian@ecust.edu.cn。

载量及 Cu、Fe 摩尔比会很大程度上影响载体表面活性金属颗粒的分散和排布,其孔道结构及表面性质也会发生改变,从而影响催化剂反应活性及产物分布<sup>[7]</sup>。

笔者结合 XRD、Ar 低温吸附脱附、H<sub>2</sub>-TPR、CO-TPD、XPS 等表征结果及催化剂反应性能数据,探讨了活性组分负载量及摩尔比、催化剂结构、反应性能间的构-效关系,并对催化剂的制备配方进行优化。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

催化剂制备采用液相还原法,其中载体碳纳米管直接购买使用,载体 CeO<sub>2</sub> 为棒状,采用水热反应法合成<sup>[8-10]</sup>。含有活性金属 Cu、Fe 组分的硝酸盐溶液在强还原剂的作用下被还原为单质金属,并均匀分散负载在载体上,经过滤、干燥、焙烧、钝化后形成所需的 CuFe 双金属催化剂。具体控制条件及步骤参见文献<sup>[9]</sup>。

不同活性金属负载量及 Cu/Fe 摩尔比催化剂的制备只需在制备过程改变相应条件即可。

### 1.2 催化剂的表征

利用日本理学公司生产的 D/Max 2550 型 X 射线衍射仪对催化剂进行 XRD 测定;利用 Micromeritics Instrument Corporation 公司生产的 ASAP 2020 型吸附仪对催化剂进行 Ar 升温吸附脱附分析;催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 及 CO-TPD 测试在带有热导检测器(TCD)的 Micromeritics 公司生产的 AutoChem II 2920 型化学吸附仪中进行;利用 Agilent 725ES 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)进行样品元素分析。具体测定方法及步骤参见文献<sup>[3]</sup>。

### 1.3 催化剂反应性能测试

催化剂反应性能测试在内径为 12 mm 的固定床反应器中进行,催化剂装填量为 1.0 g。催化剂还原条件为:温度为 350℃、常压、空速为 3 600 mL/(g·h)、V(H<sub>2</sub>)/V(CO)=2.0,反应条件为:260℃、3.0 MPa、空速为 3 600 mL/(g·h)、V(H<sub>2</sub>)/V(CO)=2。反应生成的产物及尾气分别通过 1 台离线和 1 台在线 Agilent 7890A 气相色谱仪进行检测。CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 等惰性组分通过 5A 分子筛填充柱及 HP ProPack Q 毛细管柱分离,TCD 检测;烃类产物通过 HP-AL/S 毛细管柱分离,FID 检测(在线检测);蜡相组分溶于 CS<sub>2</sub> 中,和油相产物均通过 DB-1 毛细管柱分离,FID 检测,面积归一法;水相通

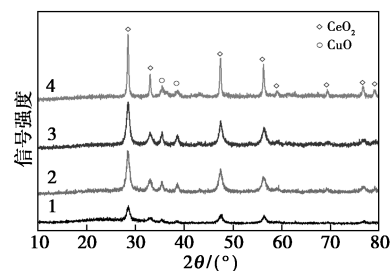
过 DB-WAX 毛细管柱分离,FID 检测,外标法(离线检测)。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 负载量对催化剂性能的影响

考察了活性金属 Cu、Fe 总负载量对催化剂反应性能的影响。保持 Cu/Fe 摩尔比为 3,调节总金属负载质量为催化剂质量的 20%、30%、40% 和 50%,由此制备的催化剂分别命名为 20CuFe、30CuFe、40CuFe 和 50CuFe。

不同负载量的 CuFe 双金属催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示,根据卡片 JCPDS#34-0394,2θ 在 28.6、33.1、47.5、56.3、59.1、69.4、76.7° 和 79.7° 的衍射峰为载体 CeO<sub>2</sub>,35.6° 和 38.7° 的衍射峰则对应 CuO。由图 1 可见,随着活性组分负载量的提高,CuO 衍射峰强度随之增大。而铁及其氧化物未能在 XRD 中观察到,这是由于 Fe 含量较低,且晶粒尺寸较小导致。



1—20CuFe;2—30CuFe;3—40CuFe;4—50CuFe

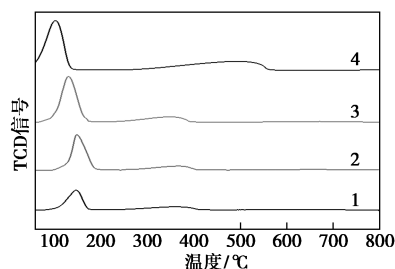
图 1 不同活性金属负载量的催化剂 XRD 谱图

不同活性金属负载量的 CuFe 催化剂孔结构数据及 ICP 结果如表 1 所示。由表 1 中可以看出,当负载了金属组分后,催化剂的比表面积、孔容、孔径均有所减小,这主要是由于活性金属在负载过程中对载体孔道造成部分堵塞所引起。同时,随着活性组分负载量的增大,比表面积进一步呈现降低趋势,这是由于负载量增大会导致部分 Cu、Fe 组分团聚形成较大颗粒所造成。ICP 结果显示,催化剂上活性金属摩尔比接近 3.0,与制备时的比值接近。

表 1 催化剂孔结构及 ICP 结果

催化剂	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔径/ nm	Cu/Fe 摩尔比
CeO <sub>2</sub>	83.1	0.70	31.1	—
20CuFe	56.3	0.34	20.9	3.06
30CuFe	57.3	0.40	24.3	3.14
40CuFe	50.5	0.30	20.9	2.85
50CuFe	44.0	0.30	22.8	3.10

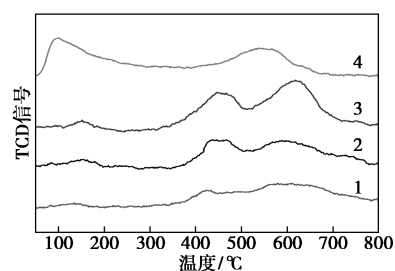
不同活性金属负载量的催化剂还原性能通过氢气程序升温还原实验测定,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,100~200℃和 300~600℃之间分别对应 CuO 及 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的还原耗氢峰。同时,低温区 CuO 的还原耗氢峰随着负载量的增加而逐渐增强,且略向低温区移动。一方面,随着 Cu 负载量的增大,还原所需消耗的 H<sub>2</sub> 逐渐增加,峰强度及峰面积增大,这与 XRD 中 CuO 对应的特征衍射峰强度变化趋势一致。当金属负载量较低时,CuO 较好地分散于载体表面,金属与载体间的相互作用较强,而随着 Cu 负载量的增大,使外层活性金属与载体间相互作用逐渐减弱,铜氧化物更易被还原,还原峰向低温偏移。300~600℃之间的还原峰对应铁氧化物被还原为铁单质过程的 H<sub>2</sub> 消耗。随着负载量的增大,峰强度逐渐增大,这与需还原的金属量增大相关。另一方面,随着负载量的增大,铁氧化物的还原峰位置变化不大,仅当负载量增加到 50%时,铁氧化物还原耗氢峰迅速移向高温区域,这是由于过高的金属负载量导致催化剂表面铁组分发生团聚,抑制其还原所导致。



1—20CuFe;2—30CuFe;3—40CuFe;4—50CuFe

图 2 不同活性金属负载量的催化剂 H<sub>2</sub>-TPR 谱图

不同负载量的 CuFe 双金属催化剂的 CO 吸附性能如图 3 所示。从图 3 中可以看出,各催化剂的 CO-TPD 曲线均包括位于 100~200℃间对应于 CO 分子态吸附的低温脱附峰和 400~700℃间对应 CO 解离吸附的高温脱附峰。随着负载量的增大,高、低温区域的 CO 脱附峰强度均随之增大,可见负载量的增大为 CO 的吸附提供了更多的反应活性位,从而有利于提高催化剂反应活性。另一方面,CO 解离吸附的增强,有助于产物碳链增长,对于生成更高碳数的醇类产物有利,这也能从催化剂反应性能测试结果得以体现。但当金属负载量达到 50%时,CO 解离吸附量反而有所降低,这主要由于其表面过量的铁组分负载引起金属组分发生团聚所导致。



1—20CuFe;2—30CuFe;3—40CuFe;4—50CuFe

图 3 不同活性金属负载量的催化剂 CO-TPD 谱图

不同活性金属负载量的 CuFe 双金属催化剂的反应性能测试结果如表 2 所示。由表 2 中可以看出,随着活性组分负载量增大,催化剂反应活性逐渐增大,尤其是当负载量从 20%增大到 30%时,CO 转化率明显增大,当负载量继续增加时,反应活性的增大不再那么明显。从产物选择性看,随着负载量的增大,总醇选择性降低。一般而言,在 CuFe 双金属催化剂上,高碳数醇的生成主要依赖于 Cu 和 Fe 之间的协同作用,Cu 有助于 CO 分子态吸附,Fe 则有利于 CO 解离吸附及碳链增长,醇的生成需依赖于两者的协同作用,而催化剂表面 2 种活性金属的分布状态也会影响其协同效应。当负载量较低时,催化剂比表面积较大,Cu、Fe 金属在载体表面均匀分散;而当负载量过高时,金属组分发生团聚,反而造成活性金属在载体表面分散度的降低。因此,随着金属负载量的增大,总醇选择性反而有所降低。同时,C<sub>2+</sub>混合醇随负载量的增大呈现增大趋势,这与催化剂 CO 解离吸附量的增大有关。综合考虑催化剂反应活性、总醇选择性及 C<sub>2+</sub>醇选择性,30%的 Cu、Fe 金属负载量较为适宜。

表 2 不同活性金属负载量的 CuFe 催化剂反应性能

催化剂	CO 转化率/%	选择率/%			醇分布 w/%		
		CO <sub>2</sub>	HC	ROH	MeOH	C <sub>2-5</sub> OH	C <sub>6+</sub> OH
20CuFe	36.3	14.5	59.4	26.1	44.4	47.4	8.2
30CuFe	55.2	17.4	57.0	25.6	40.3	51.0	8.7
40CuFe	57.2	17.0	59.1	23.9	41.6	48.9	9.5
50CuFe	58.1	16.5	64.9	18.6	39.3	52.1	8.5

## 2.2 Cu/Fe 摩尔比对催化剂性能的影响

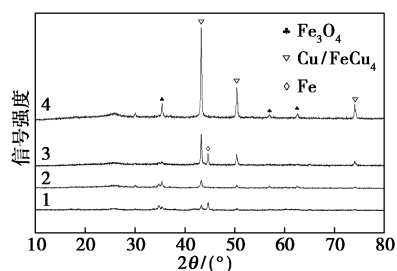
考察了 CuFe 双金属催化剂上不同铜铁摩尔比 (Cu/Fe 摩尔比分别为 1:7、1:3、1:1、3:1) 对催化剂反应性能的影响,载体为 CNTs,活性金属总负载量为 30%。

催化剂的低温 Ar 吸附脱附及 ICP 分析结果如表 3 所示。由表 3 可见,随着 Cu/Fe 摩尔比的增大,催化剂比表面积略有增加,孔容及平均孔径变化不大,这与 Cu、Fe 金属原子相近的半径及其团聚性能有关。由 ICP 分析结果表明,4 种催化剂的 Cu/Fe 摩尔比与催化剂制备时加入的摩尔比较接近,可见 Cu、Fe 组分在催化剂制备中基本负载于颗粒载体上,流失较少。

表 3 催化剂孔结构及组成

催化剂	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔径/ nm	Fe/Cu 摩尔比
1Cu7Fe	72.04	0.25	12.66	6.39
1Cu3Fe	75.86	0.29	14.21	2.58
1Cu1Fe	76.58	0.28	13.22	0.94
3Cu1Fe	76.67	0.27	12.10	0.30

不同 Cu/Fe 摩尔比催化剂的 XRD 图谱如图 4 所示。从图 4 中可以看出,催化剂上 Cu、Fe 组分主要以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (30、35.4、56.9° 及 62.7°, JCDPS#99-0073)、单质 Fe (44.6°, JCDPS#99-0064)、金属铜或铁铜合金  $\text{FeCu}_4$  (43.3、50.4° 和 74.13°, JCPDS#04-0836, JCPDS#65-7002) 等形态存在<sup>[13]</sup>, 位于 25.9° 附近较宽的衍射峰为载体 CNTs 的无定型峰。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  是分离或钝化过程中所生成。随着 Cu/Fe 摩尔比的增大, XRD 谱图中峰强度整体增强, 可见载体表面各 Cu、Fe 组分分散度均有所改善, 结合催化剂反应性能考评结果, 分散度对反应产物中总醇及  $\text{C}_{2+}$  醇选择性的提高有利, 这和文献[13]的结果一致。

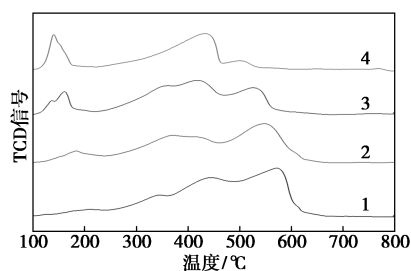


1—1Cu7Fe; 2—1Cu3Fe; 3—1Cu1Fe; 4—3Cu1Fe

图 4 不同 Cu/Fe 摩尔比催化剂的 XRD 图谱

不同 Cu/Fe 摩尔比催化剂的还原性能如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 位于 100~200°C 的峰为 CuO 的还原耗氢峰, 300°C 以上的峰为铁氧化物  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、FeO 还原为 Fe 的还原耗氢峰<sup>[14-15]</sup>。随着 Cu/Fe 摩尔比的增加, CuO 的还原峰强度随之增大, 铁氧化物还原峰强度则随之减小, 这与 Cu、Fe

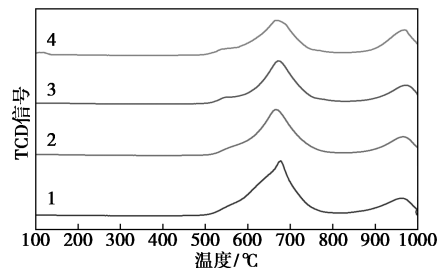
组分负载量的变化一致。另一方面, 氧化铜和氧化铁的还原峰位置随 Cu/Fe 摩尔比的增大向低温方向偏移, 表明 Cu/Fe 摩尔比的增加有助于促进 Fe 组分的还原。BET 表征结果显示, Cu/Fe 摩尔比增大时, 活性组分分散度有所改善, 催化剂比表面积略有增加, 这对于 Fe 组分的还原也是有利的, 与  $\text{H}_2$ -TPR 分析结果一致。一般认为, 费托合成反应过程中, 铁组分作为碳链增长的活性组分需经还原、碳化等过程, 而随着 Cu/Fe 摩尔比的增大, 还原性能得到改善, 显然有利于反应过程中的碳链增长及高碳数醇类的生成, 这与催化剂反应性能测试结果一致。



1—1Cu7Fe; 2—1Cu3Fe; 3—1Cu1Fe; 4—3Cu1Fe

图 5 不同 Cu/Fe 摩尔比催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 图谱

在 CuFe 双金属催化剂中, Cu、Fe 组分的变化对于反应过程中催化剂的吸附性能会产生一定影响, 进而改变费托合成反应活性及产物分布。不同 Cu/Fe 摩尔比催化剂的 CO 吸附性能通过 CO-TPD 进行测定, 结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 各催化剂的 CO-TPD 曲线上均包括低温区、中温区 and 高温区 3 个 CO 脱附峰, 其中, 100~200°C 较弱的脱附峰归结于 CO 的物理吸附, 600~800°C 的脱附峰为解离吸附的 CO 对应的脱附峰<sup>[16]</sup>。900°C 以上的峰为载体碳纳米管的气化峰<sup>[17]</sup>。随着 Cu/Fe 摩尔比的增大, CO 分子态吸附对应的脱附峰强度逐渐增加, 而 CO 解离吸附对应的脱附峰强度逐渐减小, 可见 Cu 摩尔分数的增加对于 CO 的分子态吸附有利, 而 Fe 组分则主要对应于 CO 的解离吸附。同时, 低温

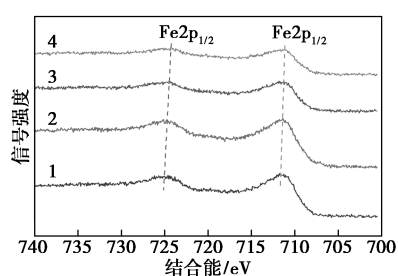


1—1Cu7Fe; 2—1Cu3Fe; 3—1Cu1Fe; 4—3Cu1Fe

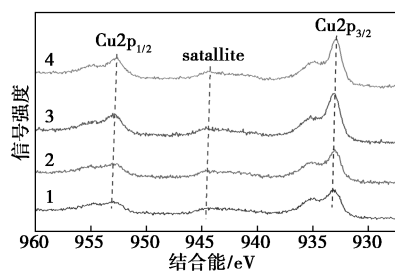
图 6 不同 Cu/Fe 摩尔比催化剂的 CO-TPD 图谱

及中温脱附峰均向低温方向发生偏移,可见,Cu/Fe 摩尔比增大有助于 CO 吸附,但 CO 的分子态及解离态 2 种吸附形态的变化对于反应过程中催化剂的反应活性及产物选择性会产生一定影响。

催化剂经钝化后的表面的 Fe2p 和 Cu2p 图谱如图 7 所示。从图 7 中可以看出,Fe2p 的 2 个主峰的结合能在约 711.6 eV 和 725.3 eV,分别归属于 Fe2p<sub>3/2</sub> 和 Fe2p<sub>1/2</sub>。随着 Cu/Fe 摩尔比的增大,峰位置均向较低的结合能方向发生偏移<sup>[18-19]</sup>,这主要与催化剂表面 Cu、Fe 摩尔比的变化有关,并对 CO<sub>2</sub> 的生成起到抑制作用。



(a) Fe2p



(b) Cu2p

1—1Cu7Fe; 2—1Cu3Fe; 3—1Cu1Fe; 4—3Cu1Fe

图 7 不同 Cu/Fe 摩尔比催化剂反应后的 Fe2p 和 Cu2p 的 XPS 图谱

Cu2p 的 2 个主峰的结合能位于 955~948 eV 及 935~932 eV 之间,分别归结于 Cu2p<sub>1/2</sub> 和 Cu2p<sub>3/2</sub>,对应 Cu<sup>0</sup> 物种; 2 个主峰中间在结合能 945 eV 和 942 eV 之间存在 1 个较宽的卫星峰,对应于 Cu<sup>+</sup> 物种的存在<sup>[20-23]</sup>。由此可见,Cu 在催化剂表面主要以单质 Cu<sup>0</sup> 及少量 Cu<sup>+</sup> 的形态存在,而 Cu<sup>0</sup> 与 Cu<sup>+</sup> 之间的协同效应通常被认为是醇类生成的有利因素<sup>[24-25]</sup>。随着 Cu/Fe 摩尔比的增大,Fe2p 的峰强度逐渐减小,而 Cu2p 中对应于 Cu<sup>0</sup> 与 Cu<sup>+</sup> 的峰强度均有所增加,这与 2 种活性金属负载量的变化一致。

不同 Cu/Fe 摩尔比催化剂的反应性能考评结果如表 4 所示。由表 4 中可以看出,随着 Cu/Fe 摩尔比的增大,催化剂反应活性逐渐降低,尤其是当

Cu/Fe 摩尔比从 1:1 增大到 3:1 时,CO 转化率从 43.87% 迅速下降到 26.10%,可见 Cu 组分摩尔分数的增大、Fe 组分摩尔分数的降低对于催化剂的反应活性是不利的。一般认为,CuFe 双金属催化剂中,Fe 的碳化物是实现费托合成反应的活性组分,而 Cu 的存在则有利于含氧化合物的生成。Fe 组分的降低,使催化剂表面铁碳化物含量减小,从而使得 CO 解离吸附量减小,降低了催化剂反应活性;同时,铁摩尔分数的降低可一定程度上抑制活性金属的团聚,有助于 Cu、Fe 组分的分散,提高催化剂比表面积,这对于改善催化剂活性是有利的,显然这一结果与 CO-TPD 中 Cu/Fe 摩尔比变化对催化剂反应活性的影响趋势是相反的,最终的反应结果取决于这 2 种互相矛盾的因素的结合。显然,从最终反应活性的变化来看,Cu/Fe 摩尔比的增大对于 CO 的解离吸附能力的影响更大,从而导致反应活性随之减小。此外,从产物选择性及醇分布来看,随着 Cu/Fe 摩尔比的增加,CO<sub>2</sub> 选择性降低,醇类产物的选择性从 20.01% 升高到 27.06%,更多的 CO 转化成醇类。催化剂表面 Cu<sup>0</sup> 及 Cu<sup>+</sup> 物种含量的增加使得 CO 分子态吸附能力增强,表面 CO 浓度增大,提高了醇类产物的选择性;与此同时,C<sub>2+</sub>OH 在醇类中的质量分数也随之增大。考虑到实际工业生产中,复杂反应条件的优选主要考虑产物选择性,因此,较优的 Cu/Fe 摩尔比可考虑选择 3:1。

表 4 不同 CuFe 摩尔比的催化剂反应性能

催化剂	CO 转化率/%	选择率/%			醇分布 w/%		
		CO <sub>2</sub>	HC	ROH	MeOH	C <sub>2-5</sub> OH	C <sub>6+</sub> OH
1Cu7Fe	44.90	16.80	63.19	20.01	62.23	20.16	17.60
1Cu3Fe	43.71	15.11	63.66	21.23	64.61	17.57	17.82
1Cu1Fe	43.87	13.78	63.42	22.80	60.62	19.21	20.17
3Cu1Fe	26.10	12.07	60.87	27.06	60.50	17.00	22.50

### 3 结论

采用液相还原法制备了一系列 CuFe 双金属催化剂,考察了不同活性金属负载量及 Cu/Fe 摩尔比对费托合成中混合醇合成的影响,结合 Ar 低温吸附脱附、ICP、XRD、H<sub>2</sub>-TPR、CO-TPD、XPS 等表征手段,对催化剂活性组分摩尔比、催化剂结构及反应性能间的构-效关系进行了分析,优化了催化剂制备配方。

随着 Cu、Fe 组分总负载量的增加,催化剂比表面积减小,金属组分还原性能变化不大,但当负载量

达到 50% 时,组分间的团聚效应增大,抑制了铁组分的还原,降低了活性金属在载体表面分散度,减弱了 Cu、Fe 金属间的协同效应,导致总醇及 C<sub>2+</sub> 醇选择性降低。

此外,Cu/Fe 摩尔比的增大,有助于活性组分在催化剂表面的分散,提高其比表面积,形成更多的活性中心,促进 CO 吸附和碳链增长;另一方面,Cu 物种在醇类的合成中起着重要作用,Cu/Fe 摩尔比的增大增强了 CO 的分子态吸附能力,而降低了其解离吸附能力,这对于催化剂的反应活性是不利的,但从产物选择性来看,则有利于提高总醇及 C<sub>2+</sub> 醇的选择性,这主要是由于随着 Cu/Fe 摩尔比的增大,Fe、Cu 间的协同作用增强,在反应过程中抑制了 CO<sub>2</sub> 的生成,并促进了醇类的生成。

综合考虑 CO 转化率、总醇及 C<sub>2+</sub> 醇选择性,较优的活性组分负载量为 30%、Cu/Fe 摩尔比为 3.0。

### 参考文献

- [1] Ao M, Pham G H, Sunarso J, *et al.* Active centers of catalysts for higher alcohol synthesis from syngas: A review [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8: 7025–7050.
- [2] Dorokhov V S, Kamorin M A, Rozhdestvenskaya N N, *et al.* Synthesis and conversion of alcohols over modified transition metal sulphides [J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2016, 19: 1184–1193.
- [3] Xu Y B, Ma H F, Zhang H T, *et al.* Cu-promoted iron catalysts supported on nanorod-structured Mn-Ce mixed oxides for higher alcohol synthesis from syngas [J]. *Catalysts*, 2020, 10(10): 1124–1135.
- [4] Qian W X, Wang H, Xu Y B, *et al.* In Situ DRIFTS study of homologous reaction of methanol and higher alcohols synthesis over Mn promoted Cu-Fe catalysts [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(16): 6288–6297.
- [5] Cao A, Yang Q, Wei Y, *et al.* Synthesis of higher alcohols from syngas over CuFeMg-LDHs/CFs composites [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(27): 17425–17434.
- [6] Xiao K, Bao Z, Qi X, *et al.* Unsupported CuFe bimetallic nanoparticles for higher alcohol synthesis via syngas [J]. *Catalysis Communications*, 2013, 40: 154–157.
- [7] Luk H T, Mondelli C, Ferré D C, *et al.* Status and prospects in higher alcohols synthesis from syngas [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46: 1358–1426.
- [8] Xiao K, Bao Z, Qi X, *et al.* Advances in bifunctional catalysis for higher alcohol synthesis from syngas [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2013, 34(1): 116–129.
- [9] 黄乐, 徐艳波, 钱炜鑫, 等. 液相还原法制备 FeCu/CeO<sub>2</sub> 催化剂及其高碳醇合成反应性能 [J]. *天然气化工—C1 化学与化工*, 2021, 46(3): 41–47.
- [10] Hu Z, Liu X, Meng D, *et al.* Effect of ceria crystal plane on the physicochemical and catalytic properties of Pd/Ceria for CO and propane oxidation [J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(4): 2265–2279.
- [11] Tong T, Liu X, Guo Y, *et al.* The critical role of CeO<sub>2</sub> crystal-plane in controlling Pt chemical states on the hydrogenolysis of furfuryl alcohol to 1, 2-pentanediol [J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 365: 420–428.
- [12] Bao H J, Li Y N, Liu L, *et al.* Ultrafine FeCu alloy nanoparticles magnetically immobilized in amine-rich silica spheres for dehalogenation-proof hydrogenation of nitroarenes [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2018, 24(54): 14418–14424.
- [13] 肖康. 铜基双金属纳米颗粒混合醇合成研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2013.
- [14] Pengnarapat S, Ai P, Reubroycharoen P, *et al.* Active Fischer-Tropsch synthesis Fe-Cu-K/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by autocombustion method without a reduction step [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2018, 27(2): 432–438.
- [15] Das S K, Mohanty P, Majhi S, *et al.* CO-hydrogenation over silica supported iron based catalysts: Influence of potassium loading [J]. *Applied Energy*, 2013, 111: 267–276.
- [16] Seip U, Tsai M, Christmann K, *et al.* Interaction of Co with an Fe (111) surface [J]. *Surface Science*, 1984, 139(1): 29–42.
- [17] Chen Q Y, Qian W X, Zhang H T, *et al.* Effect of Li promoter on FeMn/CNTs for light olefins from syngas [J]. *Catalysis Communications*, 2019, 124: 92–96.
- [18] Nie C, Zhang H T, Ma H F, *et al.* Effects of Ce addition on Fe-Cu catalyst for Fischer-Tropsch synthesis [J]. *Catalysis Letters*, 2019, 149(5): 1375–1382.
- [19] Yamashita T, Hayes P. Analysis of XPS spectra of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions in oxide materials [J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(8): 2441–2449.
- [20] Chen L F, Guo P J, Qiao M H, *et al.* Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared by the ammonia-evaporation method: Texture, structure, and catalytic performance in hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol [J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 257: 172–180.
- [21] Gervasini A, Manzoli M, Martra G, *et al.* Dependence of copper species on the nature of the support for dispersed CuO catalysts [J]. *Journal Physical Chemistry B*, 2006, 110: 7851–7861.
- [22] Liu Y, Zuo Z, Li C, *et al.* Effect of preparation method on CuZnAl catalysts for ethanol synthesis from syngas [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 356: 124–127.
- [23] Li M Z, Jiao L K, Nawaz M A, *et al.* A one-step synthesis method of durenene directly from syngas using integrated catalyst of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co-Nb/HZSM-5 [J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 200: 103–112.
- [24] Wen C, Cui Y Y, Chen X, *et al.* Reaction temperature controlled selective hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate and ethylene glycol over copper-hydroxyapatite catalysts [J]. *Applied Catalysis B*, 2015, 162: 483–493.
- [25] Zhu Y F, Kong X, Zhu Y L, *et al.* Construction of Cu/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites for ethanol synthesis: Synergies of ternary sites for cascade reaction [J]. *Applied Catalysis B*, 2015, 166–167: 551–559. ■